

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **08188967 A**(43) Date of publication of application: **23 . 07 . 96**

(51) Int. Cl.

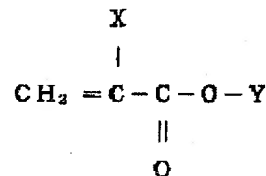
**D06M 15/27**  
**D01D 5/24**(21) Application number: **07000217**(22) Date of filing: **05 . 01 . 95**(71) Applicant: **TEIJIN LTD**(72) Inventor: **MURASE HIRONARI**  
**KOBAYASHI SHIGENOBU****(54) HOLLOW FIBER AND METHOD FOR PRODUCING THEREOF****(57) Abstract:**

**PURPOSE:** To obtain a hollow fiber capable of manifesting its function as well as enduring properties by filling a water insoluble polymer having a specific function into the hollow part in a good efficiency.

**CONSTITUTION:** Method for producing this hollow fiber comprises forming plural connected through holes having 0.2-10 $\mu$ m width and 5-20 $\mu$ m length lying scattered from the surface to the hollow part of the fibers by knitting a tricot using polyester-based hollow multi-filaments, refining and preset-treating, and weight reduction-treating same with a hot sodium hydroxide solution for a short period, accommodating the tricot in a hermetically closable vessel and reducing pressure in the vessel, injecting a filling solution containing a water soluble monomer such as polyethylenedimethacrylate expressed by the formula (X is H or a 1-4C alkyl, Y is a 1-80C organic group), etc., and a polymerization initiator such as potassium persulfate, etc., into the vessel, again reducing the pressure to fill the filling solution into the hollow part through the above mentioned connected through holes, washing the surface of the fiber lightly with water, and then conducting the polymerization of the monomer to form a water insoluble polymer so as to make the polymer having  $\approx$ 1% void filling ratio, preferably  $\approx$ 3 %

based on the hollow part to develop a moisture absorbing and static electricity controlling properties with a good enduring properties.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-188967

(43)公開日 平成8年(1996)7月23日

(51)Int.Cl.<sup>8</sup>

D 0 6 M 15/27

D 0 1 D 5/24

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

Z

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 7 頁)

(21)出願番号

特願平7-217

(22)出願日

平成7年(1995)1月5日

(71)出願人 000003001

帝人株式会社

大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号

(72)発明者 村瀬 裕也

大阪府茨木市耳原3丁目4番1号 帝人株式会社大阪研究センター内

(72)発明者 小林 重信

大阪府茨木市耳原3丁目4番1号 帝人株式会社大阪研究センター内

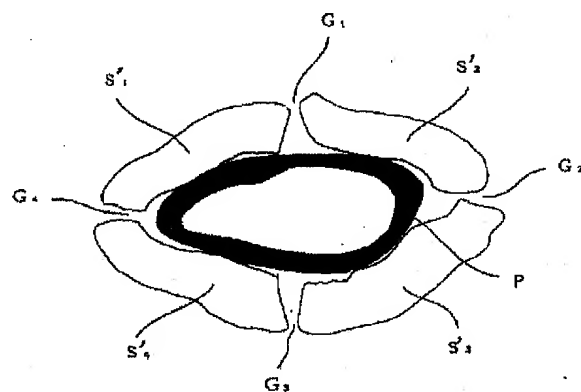
(74)代理人 弁理士 前田 純博

(54)【発明の名称】 中空繊維及びその製造方法

(57)【要約】

【目的】中空繊維の中空部に各種機能が発現可能な非水溶性重合体を効率よく充填し、該機能を発現させると共に、十分な耐久性を有する中空繊維及びその製造方法を提供する。

【構成】繊維表面に中空部への連通孔が散在する中空繊維の中空部に、重合開始剤を含む水可溶性モノマーを、該連通孔を介して吸引充填した後、該モノマーを重合し、中空繊維の中空部分に非水溶性重合体を形成させる。



1

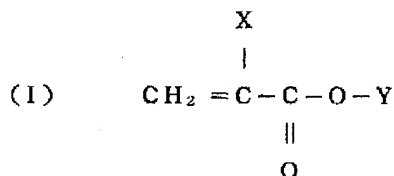
## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 繊維表面に中空部への連通孔が散在する中空繊維であって、該中空繊維の中空部分には水溶性モノマーから形成された非水溶性重合体が存在することを特徴とする中空繊維。

【請求項2】 連通孔の巾が0.2～10μm、長さが5～20μmである請求項1記載の中空繊維。

【請求項3】 水溶性モノマーが下記一般式(I)で示されるモノマーである請求項1または2記載の中空繊維。

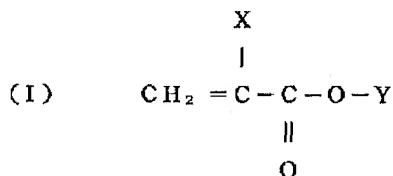
## 【化1】



(ここで、上記式中のXは水素または炭素数1～4のアルキル基、Yは炭素数1～80の有機基を示す。)

【請求項4】 水可溶性モノマーが下記一般式(I)で示されるモノマーである請求項1または2記載の中空繊維。

## 【化2】



(ここで、上記式中のXは水素または炭素数1～4のアルキル基、Yは炭素数1～80の脂肪族有機基を示す。)

【請求項5】 非水溶性重合体の、中空部に対する空隙占有率が1%以上である請求項1、2、3または4記載の中空繊維。

【請求項6】 非水溶性重合体の、中空部に対する空隙占有率が3%以上である請求項1、2、3、4または5記載の中空繊維。

【請求項7】 繊維表面に中空部への連通孔が散在する中空繊維の中空部に、重合開始剤を含む水可溶性モノマーを、該連通孔を介して吸引充填した後、該モノマーを重合することを特徴とする中空繊維の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、中空部に非水溶性重合体が存在する中空繊維に関するものであり、さらに詳しくは、繊維に各種機能を付与でき、しかも該機能の耐久性に優れた中空繊維に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 従来、繊維表面に中空部への連通孔を有

2

し、しかも中空部分に機能物質を付着せしめた中空繊維に関してはいくつかの提案がある。

【0003】 例えば、特開平5-339878号公報、特開平6-17372号公報及び特開平6-17373号公報には、繊維表面に中空部への連通孔を有する中空合成繊維の中空孔内に天然蛋白落質を含浸させ、架橋不溶化して、吸湿の耐久性を向上させることが開示されている。

【0004】 しかしながら、天然蛋白質溶液は一般に粘度が高く、しかも水溶液がゲル化する場合があるので、連通孔を介して中空部内に含浸させることは極めて困難である。一方、低濃度で天然蛋白質を含浸させた場合には中空部内に含まれる天然蛋白質の量が少なくなり、発現する機能のレベルが不十分になるという問題がある。

【0005】 一方、特開平5-173167号公報には、芯・鞘型複合繊維をアルカリ減量し、芯部を溶解除去して、繊維の長手方向に中空部まで達する割裂溝が形成された中空繊維とし、該中空繊維の中空部に、繊維形成性ポリマーのガラス転移点以下の曇点を持つモノマーから形成された吸湿剤を付着させた吸湿性繊維が開示されている。

【0006】 しかし、上記の方法においては、芯部を完全に溶解除去することが難しく、モノマーの付着が不十分になる上、仮に溶解除去されたとしても、巾及び長さが過度に大きい割裂溝が形成されるので、洗濯等の際に、該割裂溝から吸湿剤が脱落し、耐久性に劣るという問題があった。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、微細な連通孔を有する中空繊維の中空部内に各種機能が充分に発現可能な量の非水溶性重合体を効率よく存在せしめることにより、該機能を充分に発現し、しかもその耐久性が著しく改良された中空繊維及びその製造方法を提供することにある。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは上記目的を達成するために鋭意研究した結果、繊維表面に中空部への連通孔が散在する中空繊維の中空部に、非水溶性重合体が形成可能なモノマー、特に水溶性モノマーを充填した後、該中空部内で重合させるとき、所望の中空繊維が得られることを究明した。

【0009】 すなわち本発明は、繊維表面に中空部への連通孔が散在する中空繊維であって、該中空繊維の中空部分には水溶性モノマーから重合された非水溶性重合体が存在することを特徴とする中空繊維、及び繊維表面に中空部への連通孔が散在する中空繊維の中空部に、重合開始剤を含む水可溶性モノマーを、該連通孔を介して吸引充填した後、該モノマーを重合することを特徴とする中空繊維の製造方法である。

【0010】 本発明の中空繊維とは、レーヨン、アセテ

ートなどの化学繊維、ポリエステル、ナイロンなどの合成繊維からなる中空繊維をいい、特にポリエステル中空繊維が好ましく例示される。

【0011】ここでいうポリエステルとはテレフタル酸を主たるジカルボン酸成分とし、少なくとも1種のグリコール、好ましくは、エチレングリコール、トリメチレングリコールなどから選ばれた少なくとも1種のアルキレングリコールを主たるグリコール成分とするポリエステルなどである。

【0012】該ポリエステルには必要に応じて安定剤、酸化防止剤、難燃剤、帯電防止剤、蛍光増白剤、触媒、着色防止剤、耐熱剤、着色剤、無機粒子等を含含有しても良い。

【0013】上記中空繊維は、従来公知の方法によって製造することができ、例えば実公平2-43879号公報に記載の方法などが任意に採用できる。

【0014】また、繊維表面に中空部への連結孔を形成する方法としては、例えばポリエステル繊維の場合、有機スルホン酸化合物を共重合したポリエステルの混合して熔融紡糸し、中空繊維とした後、アルカリ減量することにより、連通孔を形成させることができる（特開平1-20319号公報など）。

【0015】また、中空率が20%以上の高中空繊維をアルカリ処理すれば、有機スルホン酸化合物を使用しなくても、繊維の長手方向に沿った低配向部及び／または変形歪集中部の除去痕として連通孔を形成することができる。

【0016】上記連通孔は巾が0.2~10μm、長さが5~20μmであることが好ましい。連通孔の巾と長さが上記範囲をはずれる場合は、水溶性モノマーの充填が不十分になったり、非水溶性重合体が脱落し易くなる場合がある。

【0017】水溶性モノマーを中空部に充填する方法としては、以下の方法が例示出来る。

①水溶性モノマーと重合開始剤とからなる溶液を中空繊維上に塗布し、次いで加熱する方法。

②中空繊維を水溶性モノマーと重合開始剤とからなる浴中に浸漬し、空気と水溶液とを置換し次いで加熱する方法。

③中空繊維を水溶性モノマーと重合開始剤とからなる浴中に浸漬した後、マングルなどで圧絞して空気と水溶液とを置換し、次いで加熱する方法。

④中空繊維を密閉容器に入れて減圧し、中空部内の空気を抜いた後、水溶性モノマーと重合開始剤とからなる水溶液を容器に注入して中空内に充填させ、次いで加熱する方法。

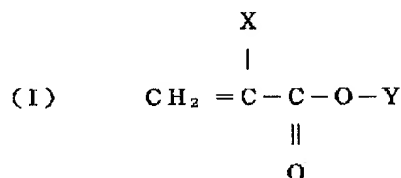
【0018】本発明で使用する水溶性モノマーとは、モノマーの粘度が小さく、中空繊維表面に散在する微細な連通孔を介して中空部へ容易に充填することが可能で、しかも、制電性や吸湿性などの機能を発現する非水溶性

重合体が形成可能なものを言う。

【0019】このようなモノマーとして、下記一般式(I)で示す水溶性モノマーが好ましく例示される。

【0020】

【化3】



【0021】かかるモノマー中のXは水素または炭素数1~4の炭素を有するアルキル基であり、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基である。また、Yは水素または炭素数1~80の有機基、好ましくは脂肪族有機基であり、例えば、2-ヒドロキシエチル基、ジメチルアミノエチル基、ジエチルアミノエチル基、(塩化)トリメチルアミノエチル基、ヒドロキシポリエチレングリコール基、メトキシポリエチレングリコール基、アクリロイルグリセリル基、メタクリロイルグリセリル基、アクリロイルポリエチレングリコール基、メタクリロイルポリエチレングリコール基等である。

【0022】これらの水可溶性モノマーの具体例としては、例えば、メタクリル酸、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、メトキシポリエチレングリコールメタクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレート四級塩、アクリロイルグリセリルアクリレート、アクリロイルグリセリルメタクリレート、メタクリロイルグリセリルアクリレート、メタクリロイルグリセリルメタクリレートなどを挙げることができる。

【0023】上記水溶性モノマーは、芳香族基を有さないもので粘度が低く、中空部への浸透が容易である上、重合の際には中空部の内壁全面に広がって重合体を形成するので、重合体の脱落が極めて起こりにくい。

【0024】これらのモノマーは2種以上を同時に用いても何ら構わない。

【0025】重合開始剤としては、例えば、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過酸化水素、過酸化ベンゾイル等の過酸化物、硫酸第二セリウムアンモニウム、硝酸第二セリウムアンモニウムなどのセリウムアンモニウム塩、或いはα、α'-アゾビスイソプロピロニトリルなどが挙げられる。

【0026】これら重合体の中空内での充填量は空隙占有率が1%以上が必要であり、3%以上がより好ましい。

【0027】空隙占有率が1%未満の場合は、中空部内

壁の全面に亘って非水溶性重合体が付着できず、機能が充分に発現できないことがある。

【0028】一方、空隙占有率が高くなるほど、発現は良好となるが、必要以上に重合体が充填された場合、中空繊維の持つ軽量感などが損なわれるので、多くとも80%で充分である。

【0029】また、これらの重合体中に機能性化合物を混入させておいてもなんら構わない。

#### 【0030】

【発明の作用】本発明においては、繊維表面に中空部への連通孔が散在した中空繊維の中空部に、非水溶性の重合体が中空部の内壁面全面に広がって充填されているので、該重合体の持つ機能の耐久性が格段に向上する。

【0031】即ち、本発明においては、低粘度の水溶性ポリマーを中空繊維の中空部に充填するので、充填が極めてスムーズに進行し、しかも該水溶性ポリマーは中空部の内壁面全体に広がった状態で重合され、非水溶性の重合体を形成する。

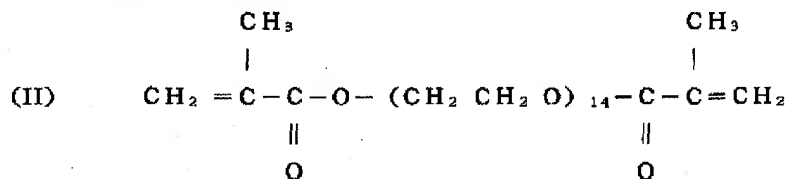
【0032】従って、洗濯等により、中空部に水が浸透しても、上記重合体が溶出することはなく、また仮に重合体の一部が中空部の内壁面から剥離したとしても、該重合体片が連通孔より小さければ、依然中空部に留まるので、耐久性が格段に向上する。

【0033】これに対して、前述の特開平5-173167号公報においては、繊維の長手方向に形成された割裂溝が過度に大きく、洗濯等により、中空内部に充填された吸湿剤が容易に脱落を起こす。

#### 【0034】

【実施例】以下に実施例を示し、本発明を説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0035】【実施例1】固有粘度が0.61のポリエチレンテレフタレートを溶融し、図1に示す中空紡糸口金を用いて中空率が40%の中空繊維の未延伸糸を得



【0043】【実施例2】充填液をPEG-ジメタクリレート；20重量部、過硫酸カリウム；0.1重量部、水；79.9重量部にする以外は実施例1と同様の操作を行った。

【0044】得られた布帛の繊維中の中空部には、PEG-ジメタクリレートの重合体構造物が存在し、空隙占有率は約33%であった。また、この布帛は実施例1と同様風合がソフトで表1に示すように耐久性の良い高い吸湿率と制電性を示した。

【0045】【実施例3】充填液をPEG-ジメタクリレート；30重量部、過硫酸カリウム；0.1重量部、

\*た。次いで、この未延伸糸を延伸して丸中空で50デニール、20フィラメント（酸化チタン量0.3重量%）マルチフィラメント糸を得た。

【0036】常法に従い、トリコットを作り、精練、ブレットを行った。得られた布帛を水酸化ナトリウム50g/lの熱水（105℃）中で短時間（10分）処理して減量率20%にした。

【0037】得られた布帛からマルチフィラメント糸を取り出し、その表面を電顕で観察したところ、繊維軸方向100μm当たり、幅0.2~2.0μm、長さ10~150μmのマикроグループが少なくとも1個以上観察された。

【0038】次にこの布帛を密閉容器内に入れ、ロータリーポンプを用いて容器内を0.004mmHgまで減圧し、次いでこの容器内に式（II）の構造をもつPEG-ジメタクリレート；10重量部、過硫酸カリウム；0.1重量部、水；89.9重量部からなる充填液を注入した。

【0039】注入後、ロータリーポンプを用いさらに減圧状態を10分間維持した。この時容器内の圧力は0.2mmHgであった。次に、この布帛の表面に付着している過剰量の充填液を落とす目的で、常温水を用いて軽く洗浄し、次いで100℃で20分間常圧スチーマーで加熱した。

【0040】得られた布帛の繊維中の中空部には、PEG-ジメタクリレートの重合体構造物が図2のように存在し、空隙占有率は約16%であった。

【0041】また、この布帛は風合がソフトで表1に示すように高い吸湿率と制電性を示した。この布帛は洗濯耐久性に優れ、洗濯20回後もこの吸湿率と制電性は初期と変わらなかった。

#### 【0042】

#### 【化4】

水；69.9重量部にする以外は実施例1と同様の操作を行った。

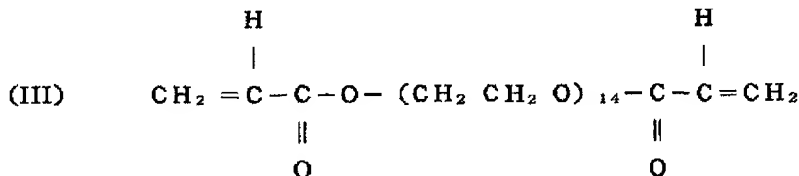
【0046】得られた布帛の繊維中の中空部には、PEG-ジメタクリレートの重合体構造物が存在し、空隙占有率は約44%であった。また、この布帛は実施例1と同様風合がソフトで表1に示すように耐久性の良い高い吸湿率と制電性を示した。

【0047】【実施例4】充填液をPEG-ジメタクリレート；50重量部、過硫酸カリウム；0.1重量部、水；49.9重量部にする以外は実施例1と同様の操作を行った。

7

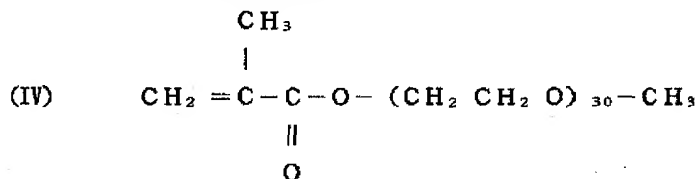
【0048】得られた布帛の繊維中の中空部には、PEG-ジメタクリレートの重合体構造物が存在し、空隙占有率は約67%であった。また、この布帛は実施例1と同様風合がソフトで表1に示すように耐久性の良い高い吸湿率と制電性を示した。

【0049】〔実施例5〕充填液のモノマーを式(III)の構造をもつPEG-ジアクリレートにする以外は実施例3と同様の操作を行った。



【0052】〔実施例6〕充填液のモノマーを式(IV)の構造をもつメトキシポリエチレングリコールメタクリレートにする以外は実施例3と同様の操作を行った。

【0053】得られた布帛の繊維中の中空部には、メトキシポリエチレングリコールメタクリレートの重合体構造※



【0055】〔実施例7〕実施例3で減圧して充填処理する代わりに布帛を該モノマーの溶液中に浸漬し、液中でマングルを用い5kg/cm<sup>2</sup>の圧力で圧絞して空気と充填液とを置換した。次にこの布帛の表面に付着している過剰量の充填液を落とす目的で、常温水を用いて軽く洗浄し、次いで100℃で20分間常圧スチーマーで加熱した。

【0056】得られた布帛の繊維中の中空部には、式(II)の重合体構造物が存在し、空隙占有率は約33%であった。また、この布帛は実施例1と同様風合がソフトで表1に示すように耐久性の良い高い吸湿率と制電性を示した。

【0057】〔実施例8〕実施例3で減圧して充填処理する代わりに布帛を該モノマーの溶液中に浸漬し、日本染色機械製のカラーペット染色機(12LMP-E II)を用い40℃で20分間加熱振盪し空気と充填液とを置換した。次にこの布帛の表面に付着している過剰量の充填液を落とす目的で、常温水を用いて軽く洗浄し、次いで100℃で20分間常圧スチーマーで加熱した。

【0058】得られた布帛の繊維中の中空部には、式(II)の重合体構造物が存在し、空隙占有率は約39%であった。また、この布帛は実施例1と同様風合がソフトで表1に示すように耐久性の良い高い吸湿率と制電性を示した。

\*

【0050】得られた布帛の繊維中の中空部には、PEG-ジアクリレートの重合体構造物が存在し、空隙占有率は約40%であった。また、この布帛は実施例1と同様風合がソフトで表1に示すように耐久性の良い高い吸湿率と制電性を示した。

【0051】

【化5】

※造物が存在し、空隙占有率は約37%であった。また、この布帛は実施例1と同様風合がソフトで表1に示すように耐久性の良い高い吸湿率と制電性を示した。

【0054】

【化6】

★【0059】〔比較例1〕式(II)の構造をもつPEG-ジメタクリレート；30重量部、過硫酸カリウム；0.1重量部、水69.9重量部のモノマー溶液を100℃で20分間常圧スチーマーで加熱し重合させた重合体を乾燥し、平均粒径10μmの微粒子とし、固形分換算で30%の充填液を用いて実施例1と同様の操作を行った。

【0060】得られた布帛の繊維中の中空部には、該モノマーの重合体構造物は物は全く存在せず、表1に示すように低い吸湿率と制電性を示した。

【0061】〔比較例2〕式(II)の構造をもつPEG-ジアクリレートにする以外は比較例1と同様の操作を行った。

【0062】得られた布帛の繊維中の中空部には、該モノマーの重合体構造物は物は全く存在せず、表1に示すように低い吸湿率と制電性を示した。

【0063】〔比較例3〕式(IV)の構造をもつメトキシポリエチレングリコールメタクリレートにする以外は比較例1と同様の操作を行った。

【0064】得られた布帛の繊維中の中空部には、該モノマーの重合体構造物は全く存在せず、表1に示すように低い吸湿率と制電性を示した。

【0065】

【表1】

★

|      | 吸湿率 (%) |        | 摩擦帯電圧 (V) |        |
|------|---------|--------|-----------|--------|
|      | 洗濯前     | 洗濯20回後 | 洗濯前       | 洗濯20回後 |
| 実施例1 | 3.6     | 3.5    | 150       | 180    |
| 実施例2 | 4.3     | 4.1    | 180       | 210    |
| 実施例3 | 5.1     | 4.9    | 170       | 220    |
| 実施例4 | 5.7     | 5.5    | 200       | 230    |
| 実施例5 | 5.4     | 5.2    | 180       | 220    |
| 実施例6 | 8.2     | 8.0    | 150       | 180    |
| 実施例7 | 4.4     | 4.3    | 180       | 210    |
| 実施例8 | 4.8     | 4.6    | 190       | 210    |
| 比較例1 | 0.4     | 0.4    | 4600      | 4600   |
| 比較例2 | 0.4     | 0.4    | 4600      | 4600   |
| 比較例3 | 0.4     | 0.4    | 4600      | 4600   |

【0066】なお、実施例に於ける各物性の測定方法は以下のとおりである。

【0067】(1) 吸湿率

試料を50℃×2Hr予備乾燥後、20℃で3昼夜調湿して、105℃×2Hr絶乾した（この時の重量を $W_0$ ）。次に20℃×90RHのデシケータ中に2Hr入れた後重量（ $W_1$ ）を測定して、下記の式で吸湿率を算出した。

【0068】

【数1】

$$\text{吸湿率}(\%) = (W_1 - W_0) / W_0 \times 100$$

【0069】(2) 摩擦帯電圧

ロータリースタテックテスター（京大・化研式）を用いて、JIS L-1094 8.2 B法に従った。摩擦布は綿金巾、測定条件は20℃×40%RHで行った。摩擦帯電圧はこの値が小さい程、制電性が良好で1.5KV以下であれば実用的な商品として展開することができる。

【0070】(3) 洗濯耐久性

JIS L-1018-77 6.36 H法に準じ、洗濯は20回繰り返した。

\* 【0071】(4) 空隙占有率

電顕による断面撮影を行い、中空糸の中空断面積を $M_1$ 、中空内における重合体構造物の断面積を $M_2$ として下記の式で空隙占有率を算出した。

30 【0072】

【数2】

$$\text{空隙占有率}(\%) = M_2 / M_1 \times 100$$

【0073】

【発明の効果】本発明によれば、発現機能の耐久性に優れた中空繊維が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】丸形中空繊維紡糸用の口金の一例を示す断面図。

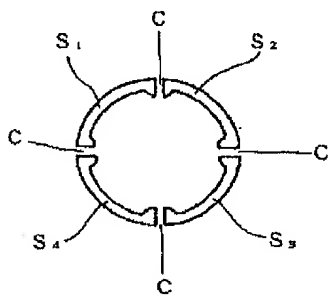
【図2】非水溶性重合体を含有する中空繊維の断面図。

40 【符号の説明】

$S_1 \sim S_4$  中空糸紡糸口金を構成するスリット  
 C スリット端部間の空隙  
 $S_1' \sim S_4'$  中空糸の薄皮部分を構成するポリマー  
 G1 ~ G4 中空糸の中空部に連通する連通孔  
 P 非水溶性重合体

\*

【図1】



【図2】

